

令和元年6月9日現在

機関番号：32641

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19161

研究課題名(和文)動的共有結合を導入した架橋液晶高分子の自由成形と光運動プログラミングへの展開

研究課題名(英文)Free molding of crosslinked liquid crystalline polymers with dynamic covalent bonds and programming of their photomobile properties

研究代表者

池田 富樹 (Ikeda, Tomiki)

中央大学・研究開発機構・機構教授

研究者番号：40143656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：架橋液晶高分子における分子配向と材料形状を、架橋の組換えにより任意に制御する手法を開拓した。側鎖に動的共有結合を含む架橋液晶高分子に、直線偏光を照射することによりメソゲンの配向を制御することに成功した。また動的共有結合を主鎖に組み込むことにより、材料の成形性が向上した。これらの光配向および成形手法の開拓により、高分子光アクチュエーターの形状・運動の多様な設計が可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

架橋液晶高分子は、ソフトロボティクスなどへの応用が可能なアクチュエーター材料として期待されている。本研究により開拓した配向・形状制御技術により、高分子光アクチュエーターの設計自由度が飛躍的に向上し、用途に合わせた自在加工が可能になる。また本研究における「ネットワーク形成後の配向記憶の書き換え」は、従来の架橋系では不可能である。光運動材料は、組替え可能な架橋高分子の利点を活かすことができる好例であり、本研究が動的共有結合系を新規機能材料として展開するマイルストーンになると期待している。

研究成果の概要(英文)：We developed crosslinked liquid-crystalline polymers (CLCPs) with rearrangeable networks to control molecular alignment and macroscopic shapes. Photoalignment technique was successfully applied to CLCPs with dynamic covalent bonds in side chains. Furthermore, processability of CLCPs was drastically enhanced by incorporation of dynamic covalent bonds into main chains. These strategies of photoalignment and processing allow various shapes and motions of polymer photoactuators.

研究分野：高分子化学・材料化学・光化学

キーワード：架橋液晶高分子 アゾベンゼン 光運動材料 フォトクロミック分子 動的共有結合 光配向

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

架橋液晶高分子は液晶部位（メソゲン）の配向と高分子鎖の形態との間に強い相関を持つため、熱・電場・光などの外部刺激によりマクロな変形を示す。研究代表者は架橋液晶高分子にフォトクロミック分子を導入し、光照射により可逆的に変形する「光運動材料」を世界に先駆けて開発した（Nature 2003）。この材料は配線不要で遠隔操作が可能であることからソフトアクチュエーター材料として期待されており、これまでに伸縮・屈曲・回転など様々なモードの運動が実現されてきた。特に光プラスチックモーター（Angew. Chem. Int. Ed. 2008）や光ロボットアーム（J. Mater. Chem. 2009）の開発は世界中に大きなインパクトを与えた。

架橋高分子は本質的に不溶・不融であり、一度ネットワーク構造が形成されるとその後の成形加工は困難となる。そのため、従来報告されてきた光運動材料のほとんどはフィルムや繊維状のものであった。研究代表者は組替え可能な動的共有結合を導入し、成形可能な光運動材料を開発した（Adv. Mater. 2016）。動的共有結合を含む架橋液晶高分子においては、材料の形状のみならずメソゲンの配向も再記憶することが可能であり、これまでに加熱下で伸長処理を行うことによりメソゲンを一軸配向させることに成功している。配向処理を施した試料に光を照射すると、初期形状に応じてフィルムの屈伸や螺旋の巻き解きなど様々な三次元運動を示した。

### 2. 研究の目的

上述した架橋の組替えの原理を用いることにより、「メソゲンの任意配向」および「流動」の実現が期待できる。架橋液晶高分子の変形はメソゲンの初期配向に強く依存する。光配向は偏光照射により分子を任意に配向させる技術であり、動的共有結合をもつ架橋液晶高分子に適用できれば、配向のパターニングが可能になる。また、架橋の組替えによる流動が実現できれば、射出成形などの加工プロセスが適用可能になり、汎用プラスチックのようにあらゆる形状に加工できる。光運動材料の運動様式は材料の初期形状とメソゲンの初期配向に強く依存するため、これらを自在に制御することは三次元運動をプログラミングすることに相当する。本研究は、架橋液晶高分子の材料形状と分子配向を制御する手法を確立し、任意の三次元光運動を発現させることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 光配向によるパターニング手法の開拓

ポリシロキサンを主鎖骨格とした側鎖型架橋液晶高分子（図1a）を作製し、直線偏光を照射することにより、メソゲンの配向制御を試みた。アゾベンゼンを含む液晶相に直線偏光を照射すると、軸選択的な光吸収と光異性化により、偏光方向に対して垂直にメソゲンが配向する（Weigert効果）。またこの系においては、ヒドロキシ基が架橋部位のエステル基を攻撃することによってエステル交換反応が起こり、架橋の組替えが可能となる。これらの特性を活かし、加熱下において直線偏光を照射することにより、メソゲンの新たな配向を架橋の組替えによって固定化することを試みた。メソゲンの配向は、偏光顕微鏡観察および偏光吸収スペクトル測定により評価した。温度・照射波長・光強度を変化させ、最適な光照射条件を検討した。さらに、フォトマスクを用いた直線偏光照射による局所的な配向制御をめざした。光配向処理を施した試料に紫外光・可視光を照射し、マクロな変形を評価した。

#### (2) 流動可能な光応答性架橋液晶高分子の創出

前項では側鎖に動的共有結合を含む高分子を対象としたが、この系では主鎖が常に多数の架橋点に拘束されることになるため、主鎖全体に渡る緩和は困難であることが分かっている。そこで、主鎖に動的共有結合を有する架橋液晶高分子（図1b）を作製し、主鎖の完全な緩和、すなわち流動を可能にすることにより、任意成形加工の実現をめざした。一軸引張試験機を用いた応力緩和測定を様々な温度条件で行い、高分子鎖の緩和挙動を評価した。さらに配向処理を施した試料について光運動特性を評価した。

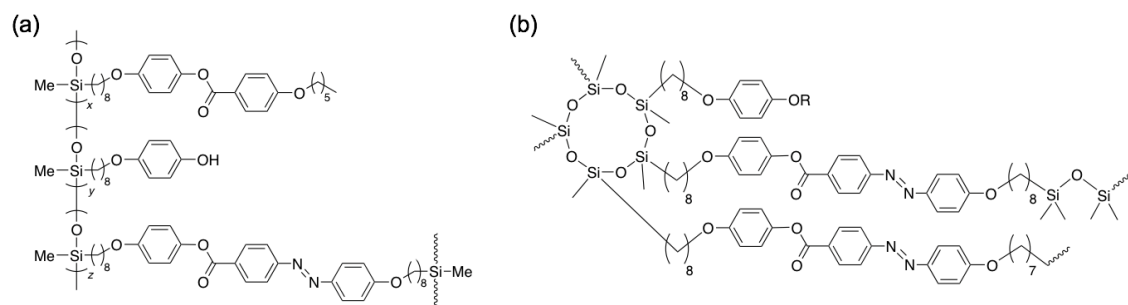


図1 動的共有結合を有する架橋液晶高分子の化学構造。(a) 側鎖型。(b) 主鎖型。

### 4. 研究成果

#### (1) 光配向によるパターニング手法の開拓

側鎖にアゾベンゼンを有する架橋液晶高分子について、光配向と架橋構造との関連を詳細に評価した。リニアポリマーは直線偏光照射により配向制御が可能であるのに対し、架橋高分子では光配向が誘起されなかった (図 2 a)。これは架橋高分子においてはネットワーク形成時のメソゲンの配向が記憶されるためである。側鎖に動的共有結合を導入したフィルムについて同様の実験を行ったところ、100 °Cにおいて紫外直線偏光を照射することにより光配向が誘起され、新たな分子配向が記憶されることが分かった (図 2 b)。一方、室温における光照射では配向変化は見られず、架橋系において光配向を誘起するためには架橋の組換えが必要であることが明らかになった。配向処理を施した試料を等方相において加熱すると、分子配向はランダムになった。これは、等方相における配向が架橋によって記憶されるためである。以上のように、動的共有結合フィルムにおいては架橋の組替えに伴う配向の書き換えが可能であることが分かった。さらに、フォトマスクを用いた直線偏光照射により配向をパターンニングすることに成功した。光配向処理を施したフィルムは、紫外光・可視光を照射下においてアゾベンゼンの光異性化に伴うマクロな変形を示した。

以上のように、動的共有結合の導入によりネットワーク形成後の配向記憶の書き換えが可能になった。本研究においては光運動材料を対象としたが、成形可能な高分子材料における配向制御技術は液晶レンズ等の光学素子作製にも適用可能であると考えている。

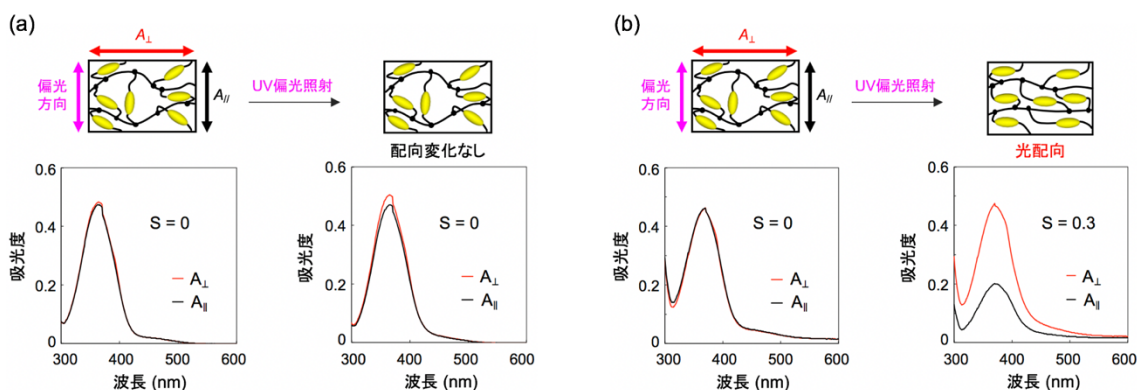


図 2 紫外偏光照射による偏光吸収スペクトルの変化. (a) 架橋フィルム. (b) 動的共有結合フィルム.

## (2) 流動可能な光応答性架橋液晶高分子の創出

主鎖に動的共有結合を含む架橋液晶高分子を作製し、加熱下において一軸伸長し応力緩和実験を行ったところ、架橋高分子であるにも関わらず応力が大幅に緩和した (図 3)。これは架橋の組替えにより主鎖の形態緩和が可能になるためであると考えている。側鎖型と比較したところ、主鎖型はより高い成形性を示すことが分かった。一軸伸長時の温度制御によりメソゲンの配向制御も可能であり、配向処理後のフィルムに紫外光を照射すると光源に向かって屈曲した (図 4)。また、架橋密度を変化させることにより加熱下における成形性や弾性率を制御することができた。これらの光配向および成形手法の開拓により、高分子光アクチュエーターの形状・運動の多様な設計が可能になった。

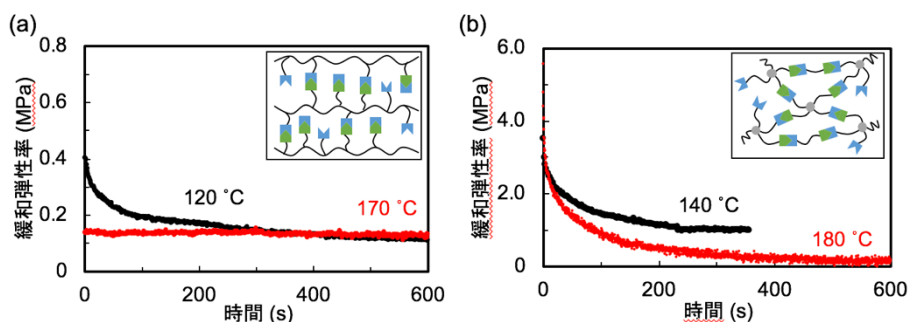


図 3 動的共有結合フィルムの応力緩和曲線. (a) 側鎖型. (b) 主鎖型.

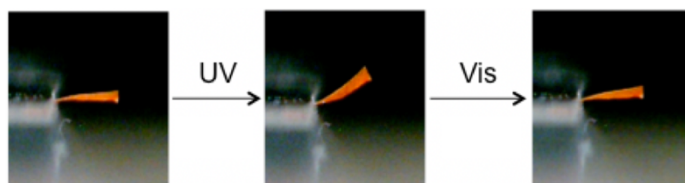


図 4 主鎖型動的共有結合フィルムの光屈曲挙動.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計13件)

- ① T. Ube, T. Ikeda, Photomobile Polymer Materials with Complex 3D Deformation, Continuous Motions, Self-Regulation, and Enhanced Processability, *Adv. Opt. Mater.*, in press. DOI:10.1002/adom.2019 00380 査読有
- ② M. Matsushita, K. Kawasaki, T. Ube, T. Ikeda, Remolding of Photoresponsive Polymer Materials by Means of Dynamic Covalent Bonds in a Main Chain, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press. 査読有
- ③ T. Ube, T. Yoda, T. Ikeda, Fabrication of Photomobile Polymer Materials with Phase-Separated Structures of Crosslinked Azobenzene Liquid-Crystalline Polymer and Poly(dimethylsiloxane), *Liq. Cryst.*, 45, 2269-2273 (2018). DOI:10.1080/02678292.2018.1516822 査読有
- ④ H. Tsunoda, K. Kawasaki, T. Ube, T. Ikeda, Liquid-Crystalline Elastomer Photoactuator with Photorearrangeable Network Structures, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 662, 61-67 (2018). DOI:10.1080/15421406.2018.1466242 査読有

〔学会発表〕(計50件)

- ① T. Ikeda, K. Kawasaki, H. Tsunoda, M. Matsushita, T. Ube, Photomobile Soft Materials: From Covalent Crosslinks to Adaptable Networks, Plenary talk at the 8th International Symposium on Liquid Crystal Photonics (SLCP2019).
- ② 松下 将也・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 主鎖に組み替え可能な架橋を有する架橋液晶高分子の光応答性の評価, 日本化学会第99春季年会, 2019.
- ③ T. Ube, K. Kawasaki, S. Sasaki, K. Katayama, H. Sotome, H. Miyasaka, R. Mizutani, K. Kamada, T. Ikeda, Control of Three-Dimensional Motions in Crosslinked Liquid-Crystalline Polymer Materials, Invited talk at 1st Glowing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K2018).
- ④ 高分子アクチュエーターにおける液晶配向の再プログラミングと材料の光応答性, 角田 春菜・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 第8回CSJ化学フェスタ2018.
- ⑤ エステル交換反応を利用した架橋アゾベンゼン液晶高分子の再成形とその光駆動, 松下 将也・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 第8回CSJ化学フェスタ2018.
- ⑥ 架橋液晶高分子中におけるメソゲンの直接光誘起再配向, 角田 春菜・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 2018年日本液晶学会討論会, 2018.
- ⑦ 光応答性架橋液晶高分子のエステル交換反応による再成形, 松下 将也・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 2018年日本液晶学会討論会, 2018.
- ⑧ H. Tsunoda, K. Kawasaki, T. Ube, T. Ikeda, Realignment of Mesogens Using Photoalignment in Polymer Actuators with Rearrangeable Networks, 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC2018).
- ⑨ M. Matsushita, K. Kawasaki, T. Ube, T. Ikeda, Molding and Photoactuation of Main-Chain Dynamic Covalent Liquid-Crystalline Polymers, 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC2018).
- ⑩ H. Tsunoda, K. Kawasaki, T. Ube, T. Ikeda, Photoinduced Realignment of Mesogens in Polymer Actuators with Exchangeable Covalent Bonds, 22th International Symposium on Advanced Display Materials & Devices (ADMD 2018).
- ⑪ M. Matsushita, K. Kawasaki, T. Ube, T. Ikeda, Remoldable Photomobile Polymer Materials with Exchangeable Covalent Bonds In a Main Chain, 22th International Symposium on Advanced Display Materials & Devices (ADMD 2018).
- ⑫ 動的共有結合を有する主鎖型架橋液晶高分子の成形とメソゲンの配向制御, 松下 将也・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 第67回高分子学会年次大会, 2018.
- ⑬ 主鎖に動的共有結合を有する架橋液晶高分子の再成形性の評価, 松下 将也・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 日本化学会第98春季年会, 2018.
- ⑭ 光配向を利用した高分子アクチュエーターの創製と光応答性の評価, 角田 春菜・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 日本化学会第98春季年会, 2018.
- ⑮ 光配向を利用した精密光運動構造体の創製とその光応答性, 角田 春菜・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 第7回CSJ化学フェスタ2017.
- ⑯ エステル交換反応を利用した動的共有結合ポリマーにおける液晶光配向制御, 角田 春菜・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 2017年日本液晶学会討論会, 2017.
- ⑰ H. Tsunoda, K. Kawasaki, T. Ube, T. Ikeda, Photoalignment of Polymer Actuator with Dynamic Covalent Bonds, 21th International Symposium on Advanced Display Materials & Devices (ADMD 2017).
- ⑱ 動的共有結合を有する液晶エラストマーにおける液晶光配向制御, 角田 春菜・川崎 恭平・宇部 達・池田 富樹, 第66回高分子学会年次大会, 2017.

〔図書〕(計2件)

- ① T. Ube, T. Ikeda, Crosslinked Liquid-Crystalline Polymers as Photomobile Materials, H. Koshima Ed., *Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics*, Wiley, in press.
- ② 宇部 達・池田 富樹, 光応答性液晶高分子アクチュエーター, 市村國宏監修「光機能性有機・

高分子材料における新たな息吹」, シーエムシー出版, pp.69-76, 2019.

[その他]

ホームページ

<http://c-faculty.chuo-u.ac.jp/~tikeda/ikedalab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究協力者

研究協力者氏名：宇部 達

ローマ字氏名：Toru Ube

研究協力者氏名：角田 春菜

ローマ字氏名：Haruna Tsunoda

研究協力者氏名：松下 将也

ローマ字氏名：Masaya Matsushita

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。